

Юрьева Елена Александровна

СОЛИ СПИРОПИРАНОВ: ГАЛОГЕНИДЫ И МЕТАЛЛООКСАЛАТЫ.
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

02.00.04 - физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

ел/я

Черноголовка – 2009

Работа выполнена в Институте проблем химической физики
Российской Академии Наук

Научный руководитель: д.х.н., профессор, академик
Алдошин Сергей Михайлович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук
Шибасева Римма Павловна
Институт физики твердого тела РАН,
г. Черноголовка, Московская область

доктор химических наук, профессор
Краюшкин Михаил Михайлович
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва

Ведущая организация: Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

Защита состоится 17 июня 2009 г. в 10.00 на заседании диссертационного
совета Д 002.082.02 при Институте проблем химической физики РАН по
адресу: 142432, Московская область, г. Черноголовка, проспект академика
Семенова, д.1, корпус общего назначения Института проблем химической
физики РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИПХФ РАН.

Автореферат разослан 15 мая 2009 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000547760

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор химических наук

Джабиев Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время одно из приоритетных направлений исследований – создание полифункциональных материалов, сочетающих в одной кристаллической решетке несколько физических свойств (механические, оптические, магнитные, электрические), которые трудно или невозможно объединить в традиционных неорганических веществах. Наличие двух физических явлений в таких гибридах позволяет взаимно контролировать и модифицировать эти свойства, добиваясь синергетических эффектов. С этой точки зрения представляется перспективным получение гибридных фотоманетиков, объединяющих фотохромную и магнитную подрешетки в одной кристаллической структуре.

Как выяснилось недавно, катионы спиропиранов (SP^+), способные к фотопревращениям в твердой фазе [1, 2], могут быть перспективными строительными блоками для получения таких материалов. Так, на основе двух типов катионов спиропиранов индолинового ряда были получены фотохромные ферромагнетики $SP^+[MnCr(C_2O_4)_3]^-$ [2, 3].

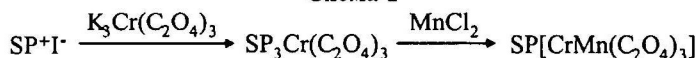
Для кристаллохимической инженерии материалов из блоков различной функциональности необходимо систематически исследовать особенности строения и свойств каждого из этих блоков, возможность их объединения в одной кристаллической решетке, а также установление корреляции «структура – свойства» для решения прикладных задач.

Именно в таком плане в течение нескольких лет проводились работы в Отделе Строения вещества ИПХФ РАН. Впервые была установлена слоистая структура биметаллического оксалата с нефотоактивным катионом $Вu_4N[MnCr(C_2O_4)_3]$ [4] и изучались строение и свойства спиропиранов, в том числе и их солей [5, 6]. Диссертационная работа является продолжением и развитием этих исследований и посвящена синтезу, исследованию структуры и свойств иодидов и металлооксалатов спиропиранов.

Цель работы. Установление взаимосвязи структура – свойства в солях спиропиранов.

Гибридные биметаллические оксалаты с катионами SP^+ двух типов [2, 3] синтезированы по одинаковой схеме 1 через промежуточный монометаллический комплекс.

Схема 1



В соответствии с этой схемой, исследования были направлены на решение следующих задач:

1) Выяснить, какова упаковка в исходных солях спиропиранов, обеспечивающая фотохромные превращения в кристалле. Фотохимия спиропиранов связана с разрывом связи $C_{\text{спиро}}-O$ и последующей изомеризацией молекулы, что требует большого свободного объема. Поэтому, в отличие от растворов, в твердой фазе такой процесс возможен лишь в исключительных случаях, когда упаковка молекул в кристалле создает достаточный объем для подобных превращений.

2) Исследование взаимного влияния фотохромного катиона и магнитного аниона в моноядерных хромоксалатах спиро[индолинпирано-пиридиния] и спиро[индолинпирано-хинолиния].

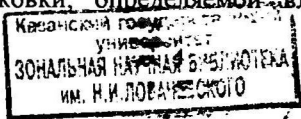
3) Получение биметаллических гибридов с катионами спиропиранов, содержащими четвертичный атом азота в боковой цепи бензопиранового фрагмента, и исследование влияния заместителей на фотохромные свойства катиона в галогенидах и металлоксалатах.

Научная новизна. Впервые проведено систематическое рентгено-структурное и фотохимическое исследование ряда иодидов спиро[индолин-пиранопиридиния], результаты которого объяснили необычную фотохимию этих соединений в кристаллах. Изученные иодиды имеют специфическую кристаллическую структуру — пиранопиридиниевые фрагменты располагаются в рыхлоупакованной части кристалла, которая создает достаточный объем для их обратимой фотоизомеризации после разрыва $C_{\text{спиро}}-O$ связи пиранового цикла, что делает их перспективными фотохромными блоками для синтеза бифункциональных гибридов.

Впервые установлены структуры двух комплексов с хромоксалатным парамагнитным анионом и фотохромными катионами спиропиранов в закрытой и открытой форме соответственно и обнаружено фотопереключение их магнитных свойств.

Впервые получены количественные данные для фотоизомеризации под действием света катиона, содержащего положительно заряженный пиридиниевый цикл в боковой алифатической цепи, в ферромагнитном гибридном соединении.

Практическая значимость. Полученные данные вносят существенный вклад в понимание факторов, определяющих фотохимические свойства в кристаллическом состоянии солей спиропиранов индолинового ряда. Найденные зависимости фотоактивности этих соединений от кристаллической упаковки, определяемой влиянием N-заместителя в



индолиновом фрагменте, позволяют синтезировать соли спиропиранов, обладающие заданными свойствами.

Как галогениды, так и металлооксалаты спиропиранов могут быть использованы при разработке средств записи и обработки оптической информации. Основные результаты диссертационной работы представляют интерес для исследователей, работающих в области химии и физики низкоразмерных органических материалов.

Личный вклад автора. Участие в обсуждении целей исследования, подготовке и проведении экспериментов, анализе и интерпретации полученных результатов, формулировке основных научных выводов, а также в написании научных публикаций. Синтез солей спиропиранов I-III, Pb выполнен автором с участием к.х.н. Никоновой Л.А. Металлооксалаты получены к.х.н. Саниной Н.А. из солей спиропиранов V, VII и VIII, предоставленных акад. Минкиным В.И. и сотр. (Южный научный центр РАН). Расшифровка рентгеноструктурных данных проведена при участии к.ф.-м.н. Шилова Г.В. и к.ф.-м.н. Алиева З.Г. Фотохимические исследования методами УФ-видимой и ИК спектроскопии, обработка кинетических данных выполнена автором под руководством д.х.н. Надточенко В.А. Фотохимия солей I и IV изучена д.ф.-м.н. Смирновым В.А. Магнитные измерения, а также анализ полученных данных проведены д.ф.-м.н. Моргуновым Р.Б., Мушенком Ф.Б., чл.-корр. РАН Овчаренко В.И., д.х.н. Икорским В.Н. Элементный анализ синтезированных соединений выполнен в аналитическом центре ИПХФ РАН.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на XXIV Всероссийской школе-симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (г.Клязьма, Моск.обл., 2006), VI Национальной кристаллохимической конференции (г.Черноголовка, 2006), XVIII и XX Симпозиумах «Современная химическая физика» (г.Туанце, 2006, 2008), VII Voevodsky Conference "Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes" (г.Черноголовка, 2007), Конференции-школе для молодых ученых «Дифракционные методы исследования вещества: от молекул к кристаллам и наноматериалам» (г.Черноголовка, 2008), 2-nd EuCheMS Chemistry Congress "Chemistry: the Global Science" (г.Турин, Италия, 2008), IV Международной конференции «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики» (г. Екатеринбург, 2008).

Материалы представлялись в 2009 г. на ежегодном конкурсе молодых ученых им. С.М. Батурина (ИПХФ РАН), где заняли третье призовое место.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 5 статей в российских и зарубежных журналах и 8 тезисов докладов, 4 статьи приняты к печати.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора (глава 1), обсуждения результатов (глава 2), экспериментальной части (глава 3), выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Работа изложена на 154 страницах, включая 9 таблиц и 73 рисунка, приложение составляет 26 страниц и содержит 24 таблицы. Список литературы содержит 146 ссылок.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи работы, изложены основные результаты.

Глава 1. Обзор литературы. В нем кратко обсуждается фотопереключение магнитных свойств металлокомплексов и подробнее гибридов «неорганический магнетик – органический фотохром», исследование которых развивалось в двух направлениях. Целью одного из них было получение композитов на основе неорганических магнетиков (берлинская лазурь, оксиды железа), интеркалированных в организованные органические системы, например, везикулы, пленки Ленгмюра-Блоджетт, содержащие фотохромные молекулы (производные азобензола, спиропираны). Второй подход – создание гибридных кристаллических материалов, в которых объединены магнитная и фотохромная подрешетки. Перспективность использования в качестве строительного блока в таких гибридах катионов спиропиранов с их уникальной фотохимией в твердой фазе продемонстрирована на нескольких примерах. Так, катионы спиропиранов действуют как фотопереключатели магнитных свойств ряда гибридов на основе биметаллического оксалата Cr(III) и Mn(II), дитиооксалата Fe(III) и Fe(II), тиофосфата Mn(II). В последнем разделе литературного обзора обсуждаются строение и фотохимия спиропиранов индолинового ряда.

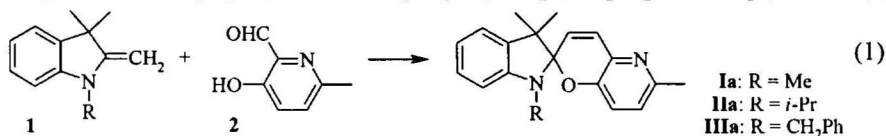
Глава 2. Результаты работы и их обсуждение.

Первый раздел главы 2 посвящен синтезу, исследованию строения и фотохимии иодидов спиро[индолин-пиранопиридиния].

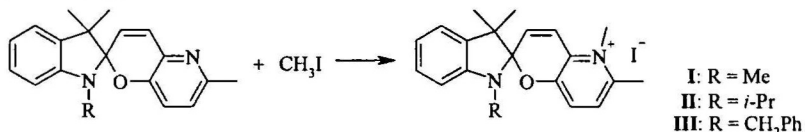
1.1. Синтез солей спиро [индолинпирано-пиридиния]

Соли пиридоспиропиранов являются продуктами двухстадийного синтеза. Конденсация N-замещенных-2-метил-3,3-диметилиндолинов

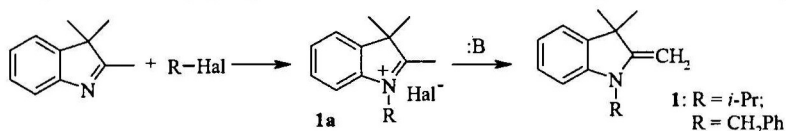
(1) с 3-гидрокси-6-метил-2-пиридинкарбальдегидом (2) приводит к нейтральным спиро[индолин-2,2'-[2*H*]пирано[3,2-*b*]пиридином] (IIa–IIIa),



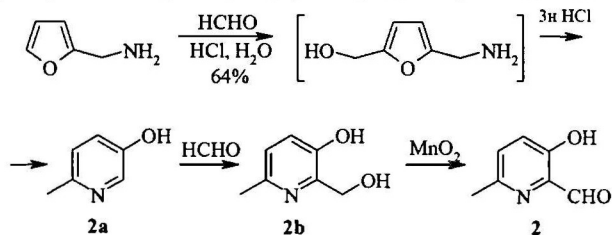
в реакции N-метилирования которых и образуются соответствующие иодиды пиридиния:



Соединения I и II были описаны ранее, а соль III впервые получена нами. 1-Метил-1 – коммерческий продукт, 1-изопропил-1 и 1-бензил-1 синтезированы из 2,3,3-триметилиндолина и R-Hal (*изо*-PrI и PhCH₂Br):

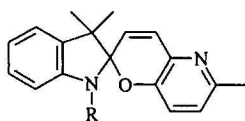


Второй реагент в реакции (1) – пиридинкарбальдегид 2 получен по схеме:



1.2. Кристаллическая структура солей спиро [индолинпирано-пиридиния] и спиропирана IIIa (нейтрального предшественника соли III)

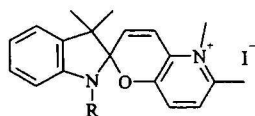
Чтобы выяснить, как влияет заместитель R у атома азота в индолиновом фрагменте на особенности структуры и их связь с фотохромными свойствами SP, мы изучили молекулярное и кристаллическое строение соединений II, III и IIIa и сопоставили структурные данные с опубликованными для пиридо-спиропиранов Ia, I и хинолиноспиропиранов Va, V.



Ia: R = Me

IIa: R = *iso*-Pr

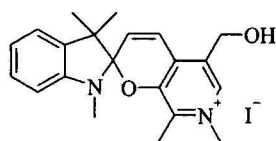
IIIa: R = CH₂Ph



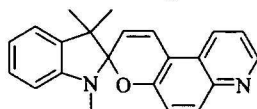
I: R = Me

II: R = *iso*-Pr

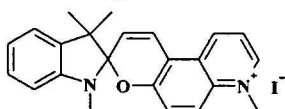
III: R = CH₂Ph



IV



Va



V

Для получения монокристаллов солей **II**, **III** подходящими растворителями являются метанол и этанол. Методом рентгеноструктурного анализа изучено строение четырех монокристаллов солей: **II**, **III** (из этанола), **II**·CH₃OH (из метанола) и **III**·H₂O (из водного метанола). При кристаллизации из этанола соли **II** и **III** не образуют сольватов, а из водного метанола – выпадают сольваты, причем **II** – с метанолом, а **III** – с водой. Включение молекул растворителя в структуру солей **II**·CH₃OH и **III**·H₂O по-разному сказывается на упаковке молекул. Так, структуры **II** и **II**·CH₃OH сходны и искажения в геометрии молекул, их взаимном расположении в кристалле **II**·CH₃OH, вызванные молекулой метанола, невелики. Напротив, в структурах **III** и **III**·H₂O, несмотря на близкую геометрию катионов SP⁺, способ образования стопок оказывается различным, что приводит даже к различной симметрии кристаллов.

Во всех исследованных структурах общая конфигурация катиона SP⁺ (рис. 1) одинакова. Индолиновый и пиранопиридиновый фрагменты в катионах расположены ортогонально друг к другу, каждый из этих фрагментов не планарен. Выход атома N1 из плоскости, проведенной через связанные с ним атомы C3a, C1, C2'2 составляет 0.28 – 0.21 Å, что свидетельствует о пирамидальной конфигурации атома азота и о заметном sp³-характере неподеленной пары атома N1. Ориентация валентных связей при атоме N1 соответствует транс-положению неподеленной электронной пары (НЭП) азота к связи C2'2-O1'. Подобная ориентация благоприятствует орбитальным взаимодействиям *n*-НЭП атома N1 с разрыхляющей σ*-орбиталью связи C2'2-O1', что приводит к ослаблению и удлинению этой связи до 1.477(4) – 1.486(5) Å (в шестичленных гетероциклах ее длина составляет обычно 1.41–1.43 Å). Одновременно длина связи C2'2-N1 сокращается до 1.44(1) – 1.423(6) Å по сравнению с

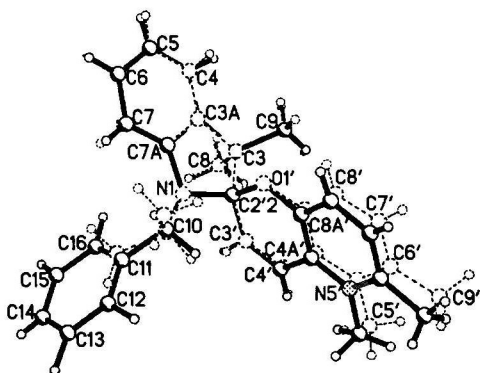


Рис. 1. Катионы в кристаллической структуре II и III (катион II обозначен пунктиром).

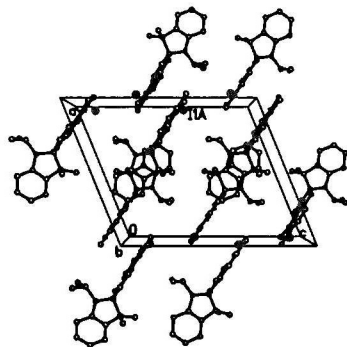


Рис. 2. Упаковка молекул в кристаллах II.

обычными значениями связей $C(sp^3)-N(sp^3)$ в пятичленных гетероциклах (1.47–1.48 Å). Аналогичное перераспределение длин связей в спироузле обнаружено и в солях I, IV и V.

Соли I, II, II·CH₃OH и III кристаллизуются в пространственной группе $P2_1/c$. В структуре I в независимой части ячейки находятся две

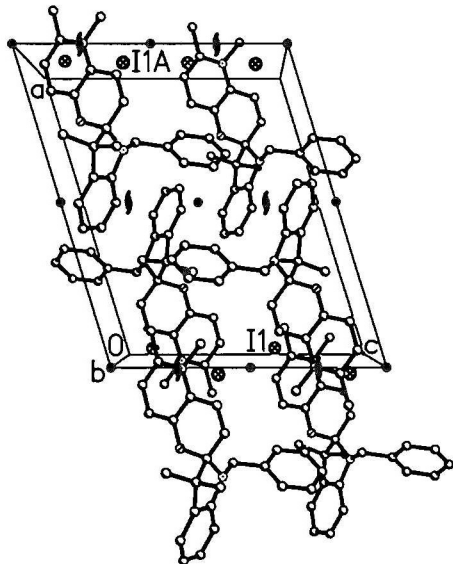


Рис. 3. Проекция кристаллической структуры III на плоскость (ac). Указаны центры инверсии и винтовые оси 2_1 .

молекулы, а в II и III одна, в результате параметр $a = 12.986(4)\text{\AA}$ в соли II почти вдвое меньше по сравнению с $a = 24.107(5)\text{\AA}$ в I. Остальные параметры b , c и угол β в солях близки друг к другу. Увеличение объема заместителя в ряду Me, *изо*-Pr и CH₂Ph приводит к небольшому увеличению параметра b элементарной ячейки, а также уменьшению рассчитанной плотности (1.482, 1.439, 1.414 г/см³), что свидетельствует об уменьшении плотности упаковки катионов с увеличением объема заместителя.

Катионы в II и III, так же как в I, IV и V упакованы своими индолиновыми фрагментами в стопки за счет винтовых осей 2_1

(рис. 2, 3). Такая упаковка, при которой индолиновые фрагменты в структуре жестко зафиксированы за счет упаковки в стопки, а пиранопиридиновые фрагменты вместе с ионами Γ^- находятся в межстопочном пространстве с более рыхлой упаковкой, обеспечивает возможность фотохромных превращений катиона в кристаллах галогенидов. Эти превращения обусловлены разрывом $C_{спиро}-O$ связи, дальнейшей изомеризацией пиранового цикла и требуют большого свободного объема.

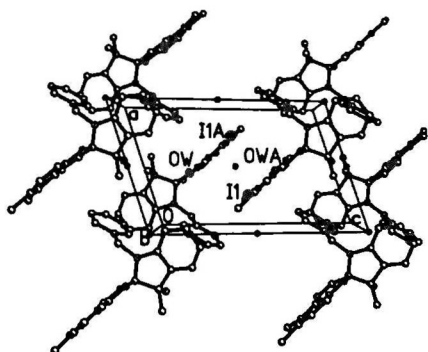


Рис. 4. Проекция кристаллической структуры $III \cdot H_2O$ на плоскость (ac). Указаны центры инверсии.

В отличие от соли **III**, гидрат $III \cdot H_2O$ кристаллизуется в пр. гр. $P-1$, но имеет структуру, качественно сходную со структурой соли **II** (рис. 4): катионы индолиновыми фрагментами упакованы в стопки вдоль оси b , а пиранопиридиновые обращены в межстопочное пространство к атомам иода. Однако в данном случае стопки образованы центром инверсии.

В структурах **II**, $II \cdot CH_3OH$ и $III \cdot H_2O$ анионы Γ^- находятся вместе с пиранопиридиновыми (заряженными) фрагментами в межстопочном пространстве. Кратчайшее расстояние до положительно заряженного атома $N5'$ катиона, находящегося в соседней стопке, составляет $II \cdots N5' \ 3.61 - 3.82 \text{ \AA}$.

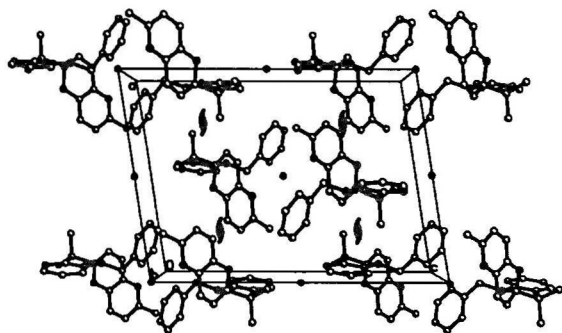


Рис. 5. Проекция кристаллической структуры **IIIa** на плоскость (ac). Указаны центры инверсии и винтовые оси 2_1 .

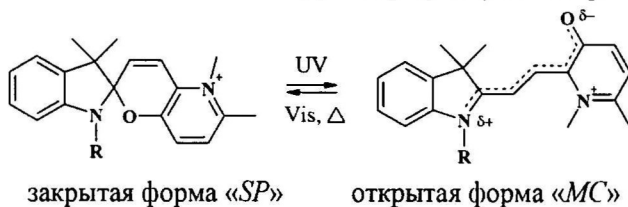
Монокристаллы нейтрального спиропирана **IIIa**, подходящие для рентгеноструктурного анализа, получены перекристаллизацией из гексана и этанола; монокристаллы **IIa** вырастить не удалось. Подобно спиропиранам **Ia** и **Va**, соединение **IIIa** кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/n$.

Молекулярная структура **IIIa** сходна со структурой ранее исследованных спиропиранов **Ia**, **Va**. В молекуле индолиновый и бензопирановый фрагменты практически ортогональны друг другу и каждый из них не планарен. Структура **IIIa** (рис. 5) подобна структуре ранее изученного соединения **Ia**, пиранопиридиновые фрагменты молекул упакованы в стопки за счет винтовых осей 2_1 , а индолиновые фрагменты направлены в межстопочное пространство. Однако наличие объемного заместителя $-\text{CH}_2\text{-Ph}$ в индолиновом фрагменте сильно изменяет ориентацию молекул относительно двойной оси. Так, пиранопиридиновые фрагменты несколько смещены друг относительно друга вдоль оси a и ось 2_1 проходит не через молекулы, а между ними.

Таким образом, в нейтральных соединениях **Ia**, **IIIa** и **Va** действует один и тот же принцип упаковки – пиридо- и хинолинопирановые фрагменты образуют плотную стопочную упаковку. Во всех изученных солях эти же фрагменты с четвертичным атомом азота вместе с анионом располагаются в рыхлоупакованном межстопочном пространстве, образованном индолиновыми циклами.

1.3. Фотохимия солей спиро [индолинпирано-пиридиния] в кристаллическом состоянии

Разительно отличается фотохимия нейтральных и солевых форм пиридоспиропиранов в кристаллах, где наличие достаточного свободного объема является необходимым условием для фотоизомеризации. Это условие не выполняется для нейтральных SP и в соединениях **Ia** – **IIIa** при стационарном облучении зарегистрировать открытую форму не удастся. В солях кристаллическая упаковка обеспечивает достаточный свободный объем для изомеризации спиропирана, а электроноакцепторный четвертичный атом азота стабилизирует образующуюся открытую форму.



Согласно литературным и нашим данным в облученных кристаллах иодидов **I** – **III**, как и в растворах, образуются устойчивые мероцианиновые формы, время жизни которых измеряется часами. На

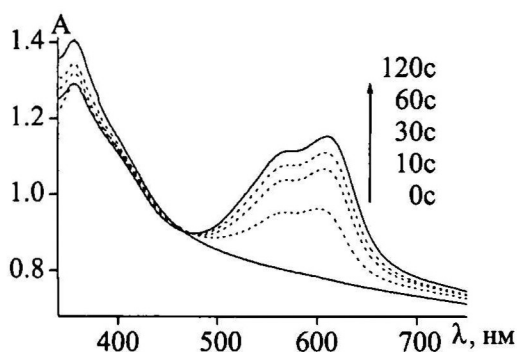


Рис. 6. Изменение спектров поглощения поликристаллов III во времени при облучении УФ светом (355 нм).

рис. 6 представлено изменение спектров поглощения поликристаллов солей III при облучении УФ светом ($\lambda_{\text{max}} = 355$ нм). В спектрах появляется полоса в области 550-650 нм, характерная для поглощения мероцианиновой формы, при этом интенсивность полосы закрытой формы уменьшается.

В ряду I, II, III наблюдается смещение максимума поглощения открытой формы в длинноволновую область (табл. 1). После облучения видимым светом (530 нм) спектр возвращается к исходному виду.

Таблица 1. Спектральные, кинетические характеристики и рассчитанные плотности кристаллов для солей (R-SP)⁺T⁻.

	рассч. плот- ность, г/см ³	λ_{max} ЗФ, нм	λ_{max} ОФ, нм	$k_1, \text{с}^{-1}$	$k_2, \text{с}^{-1}$	A_1/A_2
IV	1.578	~350	545	—	$\sim 5 \cdot 10^{-8}$	—
I	1.482	355	560, 595	—	$2.6 \cdot 10^{-6}$	—
II	1.439	352	560, 597	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$	0.22
III	1.414	355	560, 610	$3.3(7) \cdot 10^{-4}$	$6.4(5) \cdot 10^{-6}$	0.54(4)
III·H ₂ O	1.427	360	560, 620	$1.5(1) \cdot 10^{-4}$	$3.1(2) \cdot 10^{-6}$	1.09(2)

При комнатной температуре в темновых условиях открытая форма медленно возвращается в закрытую. Кинетика темнового обесцвечивания солей II и III описывается биэкспоненциальной зависимостью $A(t) = A_1 \exp(-k_1 t) + A_2 \exp(-k_2 t)$, причем для гидрата III·H₂O вклад быстрой реакции заметно больше, чем для III. В целом, в ряду I – II – III – III·H₂O с увеличением объема заместителя в индолиновом фрагменте вклад быстрой реакции возрастает (табл. 1). Полученные данные согласуются с описанным нами выше уменьшением плотности упаковки в этом ряду спиропиранов.

Второй раздел главы 2 посвящен синтезу и исследованию свойств комплексов с хромоксалатным парамагнитным анионом и фотохромным катионом спиропирана. Гидрат трис(оксалато)хромата(III) на основе катиона **II** [2] был использован в качестве промежуточного соединения для синтеза биметаллического гибрида (схема 1, стр. 3). В данной работе из иодидов **II** и **V** удалось получить монокристаллы хромоксалатных комплексов **IIb** и **Vb** соответственно. В безводной соли **IIb** катион спиро [индолинпирано-пиридиния] находится в закрытой форме: $SP_3Cr(C_2O_4)_3$, тогда как полигидрат **Vb** кристаллизуется с открытой формой катиона спиро [индолинпирано-хинолиния]: $MC_3Cr(C_2O_4)_3 \cdot 11.6H_2O$.

2.1. Синтез, строение и свойства трис (оксалато) хромата (III) спиро [индолинпирано-пиридиния]

В кристаллической структуре **IIb** (пространственная группа P-3) атомы Cr находятся в частных позициях на оси третьего порядка, и анионы $[Cr(ox)_3]^{3-}$ имеют собственную симметрию C_3 . Катионы SP^+ , размножаясь осью третьего порядка, создают внешнее окружение анионов и таким образом формируются структурные единицы $[3SP^+ \dots Cr(ox)_3]^{3-}$ (рис. 7).

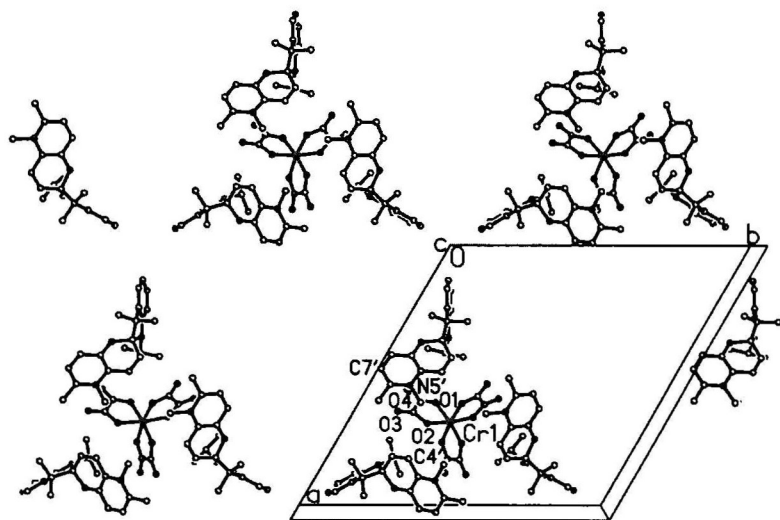


Рис. 7. Проекция фрагмента кристаллической структуры **IIb** на плоскость ячейки (*ab*).

В каждой структурной единице катионы направлены своей заряженной пиридопирановой частью к оксалатным группам, а индолиновыми фрагментами направлены в сторону “свободных” тройных осей. Расстояние между атомом кислорода хромоксалата и четвертичным атомом азота спиропирана $O3...N5'$ составляет 3.056 \AA , угол $(N5'...O3-C2)$ 96.2° . Кристаллическую структуру соли условно можно представить состоящей из двух типов “слоев” 1 и 2, связанных центром симметрии и параллельных плоскости элементарной ячейки (ab). На рис. 7 представлено строение одного из этих слоев.

Отметим, что в катионах $C_{\text{спиро}}-O$ связь удлинена по сравнению с обычными значениями для гетероциклов и равна $1.485(3) \text{ \AA}$, а $C_{\text{спиро}}-N$ связь сокращена до $1.433(3) \text{ \AA}$ (что совпадает с длинами этих связей в II). Исходя из геометрических соображений, а также рыхлой упаковки (рассч. плотность 1.302 г/см^3), в кристаллической структуре II достаточно пространства для изомеризации катиона в мероцианиновую форму.

В кристаллическом состоянии соединение IIb проявляет фотохромные свойства, характерные для солей спиропиранов. Под действием УФ света (355 нм) образуется открытая (мероцианиновая) форма MC, а при облучении видимым светом (530 нм) – закрытая форма SP. На рис. 8 приведено изменение спектров поглощения IIb при облучении $\lambda = 355 \text{ нм}$.

Мероцианиновые формы катиона MC^+ в оксалате IIb и иодиде II мало отличаются как по спектральным характеристикам, так и по термической устойчивости. В темновых условиях в облученных кристаллах оксалата открытая форма катиона медленно переходит в более стабильную закрытую форму с константой скорости $k = 1.0(2) \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, близкой к найденному ранее значению $k_2 = 1.1 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ (табл. 1) для темнового обесцвечивания открытой формы MC^+ в кристаллах иодида II.

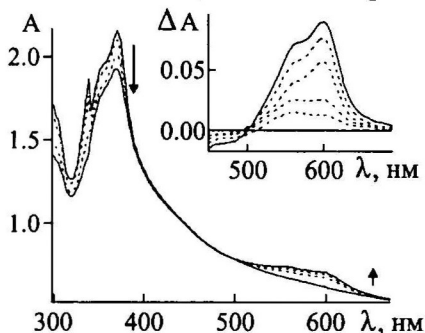


Рис. 8. Изменение спектров поглощения IIb во времени при облучении УФ светом. Вставка: изменение разностных спектров поглощения во времени при облучении УФ светом.

Исследовано влияние облучения на магнитные свойства соли. Под действием УФ света фотоизомеризация катиона вызывает изменение кристаллического поля, что влияет на магнитные свойства через спин-орбитальное взаимодействие. Этот эффект наблюдается лишь при низких температурах по изменению константы обменного взаимодействия в функции Бриллюэна. Зависимости магнитного момента образца M от магнитного поля H при 2 К до и после облучения хорошо аппроксимируются функцией Бриллюэна, соответствующей парамагнитным не взаимодействующим частицам со спином $3/2$ и обменным параметром $T_0 = 0.04$ К до облучения и 0.15 К – после облучения.

Влияние света обнаружено и при изучении спектров ЭПР монокристаллов соли. При ориентации кристалла, при которой ось b перпендикулярна постоянному полю спектрометра H , спектр ЭПР состоит из максимального количества линий (восемь), отвечающих электронному парамагнитному резонансу на ионах хрома Cr^{3+} . После освещения кристалла в спектре ЭПР при резонансном поле $H_{res} = 15300$ Ое появляется дополнительная линия.

2.2. Синтез, строение и свойства трис (оксалато) хромата (III) спиро [индолинпирано-хинолиния]

На основе катиона **V**, содержащего пиридиновый цикл, аннелированный не к пирановому, а к бензопирановому фрагменту, впервые получена парамагнитная соль $MC_3Cr(ox)_3 \cdot 11.6H_2O$ (**Vb**), в которой катион находится в открытой MC форме.

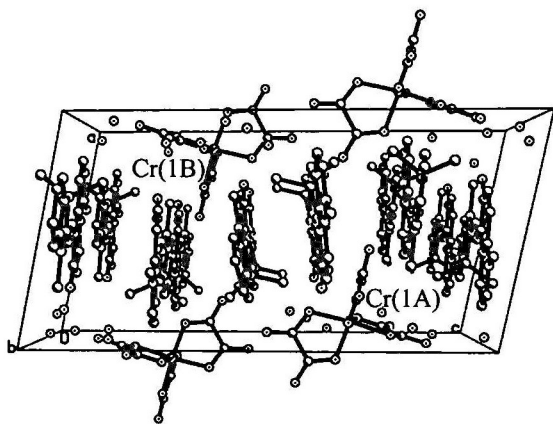


Рис. 9. Проекция кристаллической структуры **Vb** на плоскость (ac).

Независимая часть структуры включает анион $[Cr(ox)_3]^{3-}$, три катиона MC^+ (A, B и C), и молекулы воды.

Кристаллическую структуру комплекса **Vb** можно представить состоящей из двух условных слоев, чередующихся вдоль оси a : катионного и анионного (рис. 9).

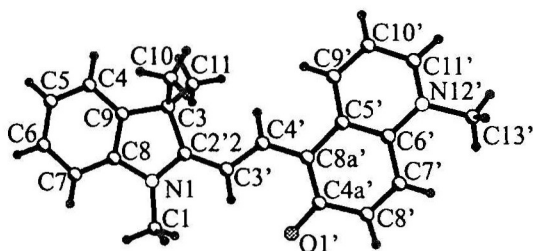


Рис. 10. Катион в структуре **Vb**. Нумерация атомов в катионах одинакова, независимые катионы отличаются добавленными к нумерации атомов буквенными символами А, В и С.

Катионный слой образован спиропиранами, которые находятся в открытой (MC^+) форме (рис. 10). Катионы имеют близкое к плоскому строение, стерически наиболее выгодную конфигурацию *транс-транс-цис* соответственно по связям $C2'2-C3'$, $C3'-C4'$, $C4'-C4a'$. Атомы кислорода каждого из катионов образуют водородные связи с молекулами кристаллизационной воды, что дополнительно стабилизирует меропианиновую форму катионов. В катионном слое три независимые молекулы MC^+ А, В и С расположены практически параллельно друг другу. Два независимых катиона образуют ассоциат по типу «голова к хвосту». Размножаясь центром инверсии, ассоциаты образуют блоки, построенные по типу «голова к голове, хвост к хвосту». Третий независимый катион С также размножением центром инверсии образует блок по типу «голова к голове, хвост к хвосту». Расстояние между положительно заряженным атомом азота спиропирана и атомом кислорода хромоксалата составляет $N12'(A)-O11$ 3.68 Å, $N12'(B)-O9$ 3.84 Å, $N12'(C)-O3$ 6.77 Å. Примечательно, что геометрия катиона MC^+ А, ближайшего к аниону, наиболее отличается от планарной среди молекул катионов.

Второй слой – анионный, построен из трис(оксалато)хроматных анионов и разупорядоченных молекул воды. Молекулы воды с концевыми карбонильными атомами кислорода аниона и между собой образуют водородные связи. В структуре наблюдаются сокращенные водородные связи $Ow...Ow$.

Проведены фотохимические исследования соли **Vb** в кристаллическом состоянии. В спектре поглощения образца присутствует широкая полоса поглощения открытой формы спиропирана с максимумами 550 и 626 нм. Облучение зеленым светом (530 нм) не вызывает изменений в спектре, т.е. данное соединение не фотохромно. Очевидно, плотная упаковка в катионном слое не позволяет открытой форме изомеризоваться в закрытую форму.

В диапазоне температур 300-230 К до облучения светом образец имеет постоянный эффективный магнитный момент $\mu_{\text{eff}} = 4\mu_B$, близкий к теоретическому значению $3.87\mu_B$ для ионов Cr^{3+} (рис. 11). После облучения кристаллов УФ светом (354 нм) зависимость $\mu_{\text{eff}}(T)$ сильно изменяется. При высоких температурах 300 -230 К величина $\mu_{\text{eff}} = 2.83 \mu_B$, что характерно для парамагнитного образца, состоящего из частиц со спином $S = 1$.

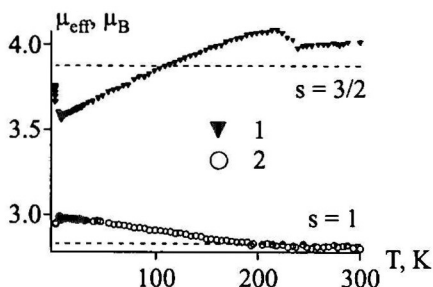
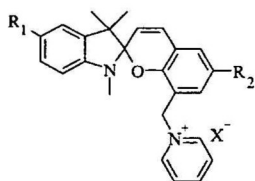


Рис. 11. Температурные зависимости эффективного магнитного момента μ_{eff} образца **Vb** до (1) и после (2) облучения УФ светом. Пунктирными линиями показаны расчетные значения эффективного магнитного момента для парамагнитного образца, состоящего из частиц спинами 1 и 3/2.

Поскольку катион в исследуемом соединении **Vb** находится в открытой форме, не проявляющей фотохромных свойств, фотоиндуцированные изменения магнитных свойств нельзя объяснить изменением структуры спиропиранов. Ионы Cr^{3+} в оксалатных комплексах обычно находятся в состоянии $3d^3$ со спином 3/2. Можно предполагать, что освещение образцов УФ светом переводит их в другое состояние со спином $s=1$ при высоких температурах. Поскольку изменения эффективного магнитного момента и магнитного момента образца под действием света довольно велики (для M около 50%), вряд ли можно отнести наблюдаемые изменения магнитных свойств к поверхностным состояниям.

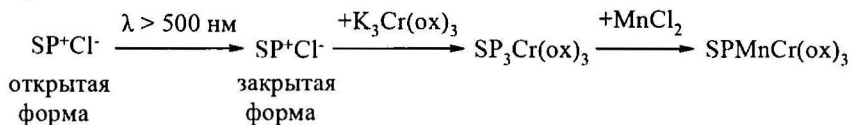
Третий раздел главы 2 посвящен солям спиропиранов другого типа, содержащим четвертичный атом N^+ в пиридиновом цикле, вынесенном в боковую алифатическую цепочку.



- | | |
|--|------|
| $R_1 = \text{H}, R_2 = \text{NO}_2, \text{X} = \text{Cl}$ | VI |
| $R_1 = \text{Cl}, R_2 = \text{NO}_2, \text{X} = \text{Cl}$ | VII |
| $R_1 = \text{H}, R_2 = \text{H}, \text{X} = \text{Br}$ | VIII |

3.1. Биметаллический ферромагнетик с катионом 5'-хлор-6-нитро-спиро[бензопиран-индолин]пиридиния

На основе катионного спиропирана **VI** в нашей лаборатории [3] ранее был получен фотомagnetик $\text{SP}[\text{CrMn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ с $T_c = 5.1 \text{ K}$ и в нем изучены темновые превращения катиона. Как и в исходном хлориде, в биметаллическом оксалате, сосуществуют закрытая и открытая формы катиона, причем получить комплекс можно только из закрытой формы катиона. Поэтому при синтезе, чтобы сдвинуть равновесие между двумя формами в сторону закрытой формы, реакционный раствор постоянно облучали видимым светом.



Однако даже при хранении в темноте в гибриде легко образуется открытая форма. Для более глубокого понимания фотохромных превращений катиона под действием света в биметаллическом оксалате мы синтезировали по представленной схеме еще один фотохромный ферромагнетик **VIIb** на основе катиона **VII** и провели детальное исследование его фотохимии не только в УФ-видимом, но и в ИК-диапазонах.

Синтезированный биметаллический комплекс **VIIb** является ферромагнетиком с температурой Кюри 5.2 K . В полевой зависимости (рис. 13) намагниченности при 2 K наблюдается гистерезис, коэрцитивная сила равна $\sim 36 \text{ Oe}$.

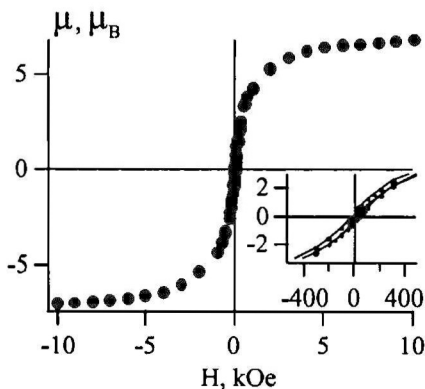


Рис. 12. Зависимость намагниченности образца **VIIb** от магнитного поля при 2 K . Экспериментальные точки получены прохождением магнитного поля в сторону увеличения и уменьшения его значения. Вставка: фрагмент зависимости в малых полях.

Соединение **VIIb** проявляет фотохромные свойства, характерные для спиропиранов. При облучении УФ светом ($\lambda_{\text{max}} = 355\text{ нм}$) образуется открытая форма и в спектрах появляется полоса с максимумом 567 нм. На рис. 13 представлены разностные спектры **VIIb**, полученные вычитанием из спектра, регистрируемого после облучения, спектра исходного необлученного образца. Кинетика достижения равновесия при облучении УФ светом $\lambda = 355\text{ нм}$ (рис. 14) не описывается моноэкспоненциальным законом, что, как показано в диссертации, связано с неравномерным распределением интенсивности света внутри кристаллов, сильно поглощающих падающий свет.

Важно, что фотохромный эффект в кристалле является обратимым. Однако, обратимость не полная, при облучении видимым светом спектр не возвращается к исходному (это обстоятельство хорошо заметно на кинетической кривой на рис. 14) и уже при проведении первого цикла сохраняется остаточное поглощение в области 400-600 нм. Интенсивность полосы поглощения открытой формы уменьшается на 76% после 5 циклов облучения.

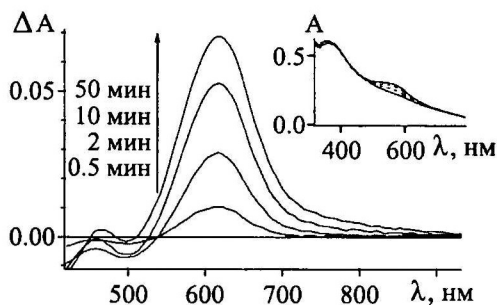


Рис. 13. Изменение разностных спектров поглощения поликристаллов **VIIb** во времени при облучении УФ светом. Вставка: изменение спектров поглощения поликристаллов **VIIb** во времени при облучении УФ светом.

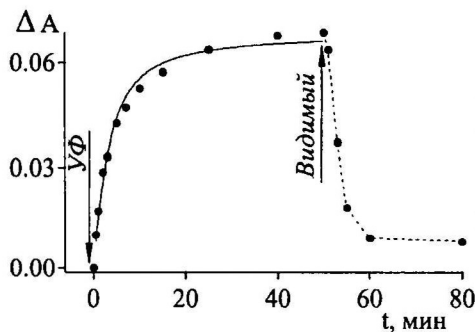


Рис. 14. Кинетика изменения поглощения при 567 нм поликристаллов **VIIb** во время облучения УФ и видимым светом. Точки - экспериментальные данные.

Более глубоко исследовать процесс фотохимических превращений катиона спиропирана в поликристаллах можно при помощи ИК-Фурье спектроскопии. На рис. 15 показаны исходные ИК спектры VII и VIIb. При облучении УФ светом (355 нм) происходит заметное изменение ИК спектров во всем диапазоне, причем наблюдаемые изменения спектров VIIb и VII сходны. Наибольшие изменения происходят с полосой, отвечающей колебаниям $\nu(\text{C}_{\text{спиро}}-\text{O})$ связи (рис. 16), что свидетельствует о разрыве данной связи в результате фотохимической реакции. При УФ облучении интенсивность полосы уменьшается, причем степень превращения в VIIb и VII составляет 20 и 4% соответственно.

При облучении образцов видимым светом (530 нм) интенсивность полосы $\nu(\text{C}_{\text{спиро}}-\text{O})$ колебаний увеличивается, однако полного восстановления не происходит, что хорошо согласуется с данными из электронных спектров.

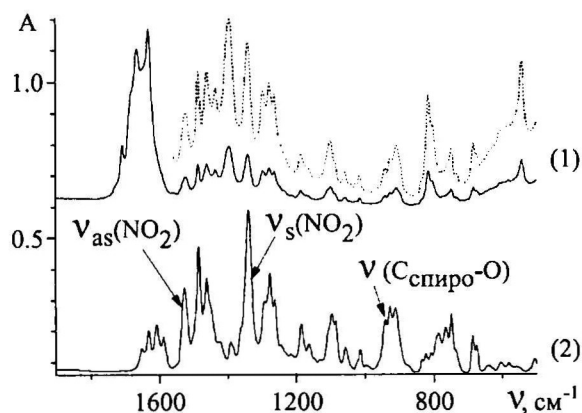


Рис. 15. ИК спектры поликристаллов VIIb (1) и VII (2). Спектр (1) сдвинут по оси абсцисс на величину 0.5. Фрагмент спектра (1) 1580-500 см^{-1} увеличен в трехкратном масштабе.

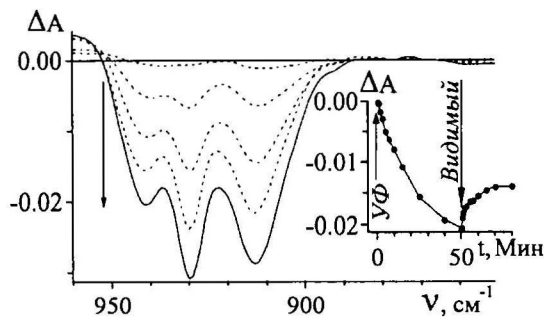


Рис. 16. Изменение разностных ИК спектров VII во времени при облучении УФ светом в области полосы $\nu(\text{C}_{\text{спиро}}-\text{O})$ колебаний. Вставка: кинетика изменения поглощения при 941 см^{-1} во время облучения УФ и видимым светом.

3.2 Бромид спиро [бензопиран-индолин]пиридиния

В хлоридах **VI** и **VII**, как и в ферромагнетиках на их основе, сосуществуют открытая и закрытая формы катиона и даже под действием света его не удастся перевести полностью в одну из форм. Такое поведение катиона обусловлено, очевидно, хорошо известным увеличением фотоактивности и устойчивости открытой формы спиропиранов, содержащих NO_2 группу в положении 6 бензопиранового фрагмента.

Мы предположили, что отсутствие NO_2 группы существенным образом повлияет на фотохимию соли **VIII** и равновесие сместится в сторону закрытой формы, если заместителя с положительно заряженным атома азота будет достаточно для сохранения фотохимической активности в кристаллическом состоянии. В таком случае можно будет выяснить, как повлияет изменение фотохимии катиона на магнитные свойства гибрида.

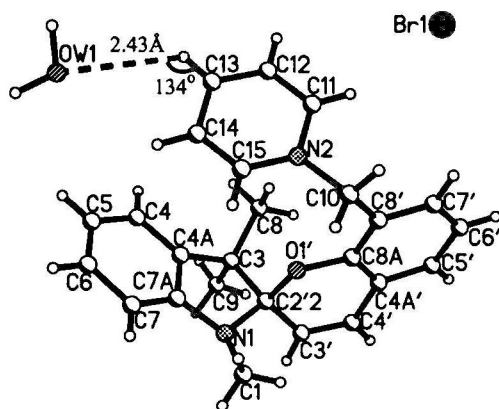


Рис. 17. Независимая часть структуры соли **VIII**.

С этой целью методом PCA мы исследовали структуру соли **VIII** (рис. 17). Соседние катионы SP^+ в кристаллической структуре связаны друг с другом винтовой осью 2_1 , но в отличие от исследованных ранее фотохромных солей **I–V**, катионы **VIII** не образуют 2_1 -стопок, в которые упакованы индолиновые фрагменты, а бензопирановые фрагменты направлены в рыхлоупакованное межстопочное пространство. Трансляционно связанные вдоль оси “*b*” молекулы образуют блоки, в межблочном пространстве расположены ионы Br^- , молекулы воды и положительно заряженные пиридиниевые заместители. Расстояние $\text{N}2^+ \dots \text{Br}1^-$ составляет 3.57 \AA .

Соль **VIII** не фотохромна в кристаллическом состоянии и лишь образует короткоживущую открытую форму в растворе этанола ($\lambda_{\text{max}} = 562 \text{ nm}$); кинетика темнового обесцвечивания моноэкспоненциальная ($k = 5.0 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$). Для исследования влияния на фотохимическую активность спиробензопирана природы противоиона, а именно металлооксалатов, получены монометаллические (трис)оксалаты $(\text{SP})_3\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

(M=Cr, Mn, Fe, Co). Как оказалось, эти соединения также не проявляют фотохромных свойств в кристаллическом состоянии. Очевидно, что наличие NO₂-группы в 6-положении катиона, стабилизирующей открытую форму даже в кристаллическом состоянии, является определяющим фактором для фото- и термоиндуцированных превращений катиона.

Глава 3. Экспериментальная часть. В данной главе описаны методики синтеза соединений и использованные физические методы исследований: рентгеноструктурный анализ, УФ-видимая и инфракрасная спектроскопия, ЭПР, СКВИД- магнетометрия.

ВЫВОДЫ

1. Впервые систематически изучены особенности кристаллического строения солей спиро[индолинпирано-пиридиния], обладающих фотохромными свойствами не только в растворах, но и в кристаллическом состоянии. В солях пиранопиридиновые циклы вместе с анионами расположены в рыхлоупакованной части кристаллов, что обеспечивает возможность обратимой фото-изомеризации этого цикла после разрыва C_{спиро}-O связи.
2. В кристаллах индолиновых спиропиранов, содержащих кватернизованный пиридиновый цикл в боковой цепи, благоприятная для фотохромных превращений структура дополнительно определяется влиянием на упаковку заместителя в 6-положении бензопиранового фрагмента.
3. В иодидах спиропиранов и закрытая, и открытая формы обладают большой термической устойчивостью, что делает их перспективными строительными блоками для создания полифункциональных фотохромных систем. В ряду исследованных солей скорость темнового обесцвечивания зависит от плотности кристалла, определяемой влиянием N-заместителей в индолиновом фрагменте.
4. Синтезированы и исследованы мооядерные гибридные соли магнитного аниона трис(оксалато)хромата(III) и фотохромного катиона спиро[индолинпирано-пиридиния] и спиро[индолинпирано-хиолиния]. В первой соли катион находится в закрытой форме, а во второй – в открытой форме. Соль с закрытой формой катиона SP⁺ фотохромна, обнаружено влияние УФ света на эффективный магнитный момент, константу Вейсса и спектры ЭПР в кристаллах. Соль с открытой формой катиона MC⁺ не фотохромна, что обусловлено стопочным характером упаковки MC⁺. Облучение соли

УФ светом сопровождается необратимым уменьшением среднего значения спина от 3/2 до 1 при комнатной температуре.

5. Получен гибридный фотохромный ферромагнетик состоящий из двух подрешеток: биметаллического магнитного аниона $[\text{MnCr}(\text{ox})_3]^-$ и фотохромного катиона спиро[бензопиран-индолин]пиридиния, содержащего положительно заряженный атом азота в пиридиновом цикле, вынесенном в боковую алифатическую цепочку. Температура ферромагнитного упорядочения составляет 5.2 К. В гибриде существуют как открытая, так и закрытая формы катиона, причем они переходят друг в друга, хотя и не полностью, быстро под действием света и медленно в темновой реакции.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Bénard S., Yu P., "New Spiropyrans Showing Crystalline-State Photochromism", *Adv. Mater.*, 2000, **12**, № 1, p. 48-50.
2. Bénard S., Rivière E., Yu P., Nakatani K., Delouis J.F., "A Photochromic Molecule-Based Magnet", *Chem. Mater.*, 2001, **13**, № 1, p. 159-162.
3. Aldoshin S.M., Sanina N.A., Minkin V.I., Voloshin N.A., Ikorskii V.N., Ovcharenko V.I., Smirnov V.A., Nagaeva N.K., "Molecular photochromic ferromagnetic based on the layered polymeric tris-oxalate of Cr(III), Mn(II) and 1-[(1',3',3'-trimethyl-6-nitrospiro [2H-1-benzopyran-2,2'-indoline] -8-yl)methyl] pyridinium", *J. Mol. Struct.*, 2007, **826**, № 2-3, p. 69-74.
4. Атовмян Л.О., Шилов Г.В., Любовская Р.Н., Жилыева. Е.И., Ованесян Н.С., Морозов Ю.Г., Пирумова С.И., Гусаковская И.Г., «Кристаллическая структура молекулярного ферромагнетика $\text{NBu}_4[\text{MnCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ ($\text{Bu} = n\text{-C}_4\text{H}_9$)», *Письма в ЖЭТФ*, 1993, **58**, № 10, с. 818-821.
5. Aldoshin S.M., in *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*, Ed. J.C Crano, R.J. Gugliemetti, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 1999, Chapter 7.
6. Aldoshin S.M., Nikonova L.A., Smirnov V.A., Shilov G.V., Nagaeva N.K., "Structure and photochromic properties of single crystals of spiropyran salts", *J. Mol. Struct.*, 2005, **750**, № 1-3, p. 158-165.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи:

1. Aldoshin S.M., Nikonova L.A., Shilov G.V., Bikanina (Yurieva) E.A., Artemova N.K., Smirnov V.A., "The influence of an N-substituent in the indoline fragment of pyrano-pyridine spiropyran salts on their crystalline

- structure and photochromic properties", *J. Mol. Structure*, 2006, **794**, № 1-3, p. 103-109.
- Алдошин С.М., Санина Н.А., Надточенко В.А., Юрьева Е.А., Минкин В.И., Волошин Н.А., Икорский В.Н., Овчаренко В.И., «Особенности спектральных свойств фотохромного ферромагнетика $(C_{25}H_{23}N_3O_3Cl)CrMn(C_2O_4)_3 \cdot H_2O$ », *Изв. АН, сер. хим.*, 2007, № 6, с. 1055-1061.
 - Санина Н.А., Алдошин С.М., Шилов Г.В., Курганова Е.В., Юрьева Е.А., Волошин Н.А., Минкин В.И., Надточенко В.А., Моргунов Р.Б., «Синтез, фотохимические и магнитные свойства комплексов $(SP)_3M(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$ ($M=Cr, Mn, Fe, Co$) с $SP=1-[(1',3',3'$ -триметилспиро [2*H*-1-бензопиран-2,2'-индолин]-8-ил)метил] пиридиний катионом», *Изв. АН, сер. хим.*, 2008, № 7, с. 1424-1432.
 - Алдошин С.М., Юрьева Е.А., Шилов Г.В., Никонова Л.А., Надточенко В.А., Курганова Е.В., Моргунов Р.Б., «Строение, фотохромные и магнитные свойства комплекса трис(оксалато)хромат (III) 1-изопропил-3,3,5',6'-тетраметилспиро[индолин-2,2'-[2*H*]пирано[3,2-*b*]пиридиния]», *Изв. АН, сер. хим.*, 2008, № 12, с. 2541-2548.
 - Алдошин С.М., Санина Н.А., Юрьева Е.А., Шилов Г.В., Курганова Е.В., Моргунов Р.Б., Лукьянов Б.С., Минкин В.И., «Синтез, строение и фотомагнитный эффект в кристаллах трис(оксалато)хромата (III) спиро(1,3,3,7'-тетраметил-индолино-2,3'-3*H*-пирано[3,2-*f*]хинолиния)» *Изв. АН, сер. хим.*, 2008, № 12, с. 2445-2454.

Тезисы докладов:

- Артёмова Н.К., Биканина (Юрьева) Е.А., Алдошин С.М., «Взаимосвязь между кристаллическим строением и скоростью фотохромных превращений в кристаллах солей спиро[индолинпиранопиридиния]», XXIV Всероссийская школа-симпозиум молодых ученых по химической кинетике, Клязьма, Моск.обл., 13-16 марта 2006, Тезисы докладов, с.18.
- Шилов Г.В., Биканина (Юрьева) Е.А., Никонова Л.А., Алдошин С.М., «Молекулярная и кристаллическая структуры фотохромной соли спиро[индолинпиранопиридиния] и ее сольвата», VI Национальная кристаллохимическая конференция, г.Черноголовка, 26-30 июня 2006, Тезисы докладов, с.107.
- Биканина (Юрьева) Е.А., Алдошин С.М., Санина Н.А., Надточенко В.А., «Фотохромные превращения в гибридных молекулярных

- магнетиках», XVIII Симпозиум «Современная химическая физика», г.Туапсе, 22 сентября – 3 октября 2006, Тезисы докладов, с.129.
4. Yurieva E.A., Shilov G.V., Nikonova L.A., Nadochenko V.A. and Aldoshin S.M., “Tris(oxalato)chromate (III) Spiro[indoline-pyranopyridinium]: Structure and Photochromic Properties”, VII Voevodsky Conference "Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes", Chernogolovka, June 25-28, 2007, Book of abstracts, p.289.
 5. Юрьева Е.А., Никонова Л.А., Надточенко В.А., Шилов Г.В., Чехлов А.Н., Алдошин С.М., «Соль 1-бензил-3,3,5',6'-тетраметилспиро [индолин-пиранопиридиния], ее гидрат и нейтральный предшественник солей: синтез, кристаллическая структура, фотохромные превращения в кристаллах и растворах», Конференция-школа для молодых ученых «Дифракционные методы исследования вещества: от молекул к кристаллам и наноматериалам», г.Черноголовка, 30 июня – 3 июля 2008, Тезисы докладов, с.58,.
 6. Мушенок Ф.Б., Моргунов Р.Б., Алдошин С.М., Юрьева Е.А., Шилов Г.В., «Влияние УФ облучения на спектры ЭПР монокристаллов на основе трис(оксалато)хромата(III) и спиропирана», XX Симпозиум «Современная химическая физика», г.Туапсе, 15 – 26 сентября 2008, Тезисы докладов, с. 283.
 7. Sanina N.A., Voloshin N.A., Aldoshin S.M., Yurieva E.A., Morgunov R.B., “Specific of the Synthesis and Properties of Photochromic Ferromagnetics Based on the Cr³⁺/Mn²⁺ (tris)oxalates and the Indolinium Spiropyrans”, 2-nd EuCheMS Chemistry Congress “Chemistry: the Global Science“, Torino, Italy, September 16-20, 2008, Book of abstracts, p. 487.
 8. Мушенок Ф.Б., Моргунов Р.Б., Алдошин С.М., Юрьева Е.А., Шилов Г.В., «Влияние света на электронный парамагнитный резонанс в монокристаллах на основе три(оксалато)хромата (III) спиропирана», IV Международная конференция «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики», г. Екатеринбург, 14-19 октября 2008, Тезисы докладов, с. 47.

Для заметок

Заказ № 27/05/09 Подписано в печать 07.05.2009 Тираж 100 экз. Усл. п.л. 1,5



ООО "Цифровичок", тел. (495) 797-75-76; (495) 649-83-30
www.cfr.ru ; e-mail: info@cfr.ru

10 -